

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日
Date of Application:

2002年 7月19日

Takuro NISHIMURA, et al. Q76591
SOLUTION FILM-FORMING METHOD
Date Filed: July 17, 2003
Darryl Mexic
1 of 1 (202) 293-7060

出願番号
Application Number:

特願2002-210550

[ST.10/C]:

[JP2002-210550]

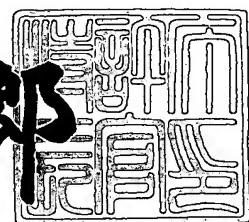
出願人
Applicant(s):

富士写真フィルム株式会社

2003年 5月 6日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3031048

【書類名】 特許願
【整理番号】 FJ2002-207
【提出日】 平成14年 7月19日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 B01F 3/12
【発明者】
【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フィルム株式会社内
【氏名】 西村 琢郎
【発明者】
【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フィルム株式会社内
【氏名】 遠本 忠宏
【発明者】
【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フィルム株式会社内
【氏名】 片井 幸祐
【特許出願人】
【識別番号】 000005201
【氏名又は名称】 富士写真フィルム株式会社
【代理人】
【識別番号】 100083116
【弁理士】
【氏名又は名称】 松浦 憲三
【手数料の表示】
【予納台帳番号】 012678
【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9801416

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 溶液製膜方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】

セルロースアシレート溶液を調製して濾過処理した後、製膜してセルロースアシレートフィルムを製造する溶液製膜方法において、

前記濾過処理は、濾過助剤を用いることを特徴とする溶液製膜方法。

【請求項2】

前記濾過助剤は組成の50%以上がSiO₂であることを特徴とする請求項1に記載の溶液製膜方法。

【請求項3】

前記濾過助剤はセルロース系助剤であることを特徴とする請求項1に記載の溶液製膜方法。

【請求項4】

前記濾過助剤はセルロース系助剤と、SiO₂が50%以上の助剤との混合物であることを特徴とする請求項1に記載の溶液製膜方法。

【請求項5】

前記濾過助剤は、二つ以上の混合物から成ることを特徴とする請求項1～4のいずれか1に記載の溶液製膜方法。

【請求項6】

前記濾過助剤は、平均粒径が1～150μmであることを特徴とする請求項1～5のいずれか1に記載の溶液製膜方法。

【請求項7】

前記濾過助剤は、粒径の標準偏差が70以上であることを特徴とする請求項1～6のいずれか1に記載の溶液製膜方法。

【請求項8】

前記濾過助剤の嵩密度が0.01～0.8g/cm³であることを特徴とする請求項1～7のいずれか1に記載の溶液製膜方法。

【請求項9】

前記濾過助剤を前記セルロースアシレート溶液に対して0.01～10wt.%添加することを特徴とする請求項1～8のいずれか1に記載の溶液製膜方法。

【請求項10】

前記濾過助剤を分散させたプレコート用液を用いて、濾過支持体上に0.1～10mmでプレコートすることを特徴とする請求項1～9のいずれか1に記載の溶液製膜方法。

【請求項11】

前記濾過助剤を分散させたプレコート用液を用いて、濾過支持体上に0.1～5kg/m²でプレコートすることを特徴とする請求項1～10のいずれか1に記載の溶液製膜方法。

【請求項12】

前記プレコート用液は、前記濾過助剤の終末速度が10⁻⁴～1cm/sであることを特徴とする請求項10または11に記載の溶液製膜方法。

【請求項13】

前記濾過処理は、濾過流速が0.1～50cm/hrであることを特徴とする請求項1～12のいずれか1に記載の溶液製膜方法。

【請求項14】

前記濾過処理は、初期差圧が0.01～1MPaであることを特徴とする請求項1～13のいずれか1に記載の溶液製膜方法。

【請求項15】

前記濾過処理は、濾過圧が0.01～4MPaであることを特徴とする請求項1～14のいずれか1に記載の溶液製膜方法。

【請求項16】

前記濾過処理は、濾過差圧が0.01～3MPaであることを特徴とする請求項1～15のいずれか1に記載の溶液製膜方法。

【請求項17】

前記濾過処理は、ケーク層の厚みが0.1～80mmであることを特徴とする請求項1～16のいずれか1に記載の溶液製膜方法。

【請求項18】

前記濾過処理は、前記セルロースアシレート溶液が沸騰しない圧力条件下で、且つ、前記セルロースアシレート溶液の常圧での沸点より20°C低い温度以上で行うことを特徴とする請求項1～17に記載の溶液製膜方法。

【請求項19】

前記濾過助剤は、前記セルロースアシレート溶液の常圧時の沸点と該沸点から20°C低い温度との間の範囲で前記セルロースアシレート溶液に分散し、該セルロースアシレート溶液中の溶存気泡飽和度が90%以下になった後に前記濾過処理を行うことを特徴とする請求項1～18のいずれか1に記載の溶液製膜方法。

【請求項20】

前記濾過処理は、前記濾過助剤を前記セルロースアシレート溶液に分散させる際よりも低い温度で行うことを特徴とする請求項1～19のいずれか1に記載の溶液製膜方法。

【請求項21】

前記濾過処理の後、前記セルロースアシレート溶液中の前記濾過助剤の濃度が10000個/cc以下であることを特徴とする請求項1～20のいずれか1に記載の溶液製膜方法。

【請求項22】

前記濾過処理を行った後のセルロースアシレート溶液を、絶対濾過精度が2～50μmのフィルタで後段濾過処理することを特徴とする請求項1～21のいずれか1に記載の溶液製膜方法。

【請求項23】

前記濾過処理を行った濾過機を洗浄溶剤で逆洗するとともに、前記洗浄溶剤を、沸騰しない圧力条件下で、且つ前記セルロースアシレート溶液の沸点より20°C低い温度以上に加熱して循環供給することを特徴とする請求項1～22のいずれか1に記載の溶液製膜方法。

【請求項24】

前記濾過処理によって前記濾過支持体に形成されたケーキを、1～50kg/m³の濃度範囲のスラリーとして排出することを特徴とする請求項1～23のい

いずれか1に記載の溶液製膜方法。

【請求項25】

前記スラリーをプレコート用液、またはボディフィード用液として再利用することを特徴とする請求項24に記載の溶液製膜方法。

【請求項26】

使用される有機溶剤が非塩素系溶剤であることを特徴とする請求項23に記載の溶液製膜方法。

【請求項27】

前記排出したケーキのスラリーを、溶剤と前記濾過助剤とに分離した後、前記濾過助剤を400℃以上で焼成し、再利用することを特徴とする請求項24に記載の溶液製膜方法。

【請求項28】

前記再生した濾過助剤を未使用の濾過助剤と混合して使用することを特徴とする請求項27に記載の溶液製膜方法。

【請求項29】

前記濾過処理したセルロースアシレート溶液を共流延によって製膜することを特徴とする請求項1～28のいずれか1に記載の溶液製膜方法。

【請求項30】

請求項1～29のいずれか1に記載の溶液製膜方法で作製したことを特徴とするセルロースアシレートフィルム。

【請求項31】

請求項30に記載のセルロースアシレートフィルムであって、クロスニコル下で観察される輝点欠陥の数が幅方向に 5 cm^2 のサンプルを5点採取した際の平均値として $20\mu\text{m}$ 以上が0個／ 5 cm^2 であり、 $10\mu\text{m}$ 以上が10個／ 5 cm^2 以下であり、 $5\mu\text{m}$ 以上が10個／ 5 cm^2 以下であることを特徴とするセルロースアシレートフィルム。

【請求項32】

請求項30または31に記載のセルロースアシレートフィルムを保護フィルムとして用いたことを特徴とする偏光板。

【請求項33】

請求項30または31に記載のセルロースアシレートフィルムを用いたことを特徴とする光学補償フィルム。

【請求項34】

請求項32に記載の偏光板を用いたことを特徴とする液晶表示装置。

【請求項35】

請求項33に記載の光学補償フィルムを用いたことを特徴とする液晶表示装置

【請求項36】

請求項30または31に記載のセルロースアシレートフィルムを用いたことを特徴とする写真感光材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は溶液製膜方法に係り、特に液晶表示装置や写真感光材料に使用されるセルロースアシレートフィルムを製造する溶液製膜方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

セルロースアシレートフィルムの製造工程では、まず、セルロースエステルフレークと溶剤とを分散、攪拌することによってセルロースアシレート溶液を調製する。そして、このセルロースアシレート溶液を濾過処理し、異物を取り除くことによって、製膜後のフィルムの欠陥のおそれを排除する。次に、濾過処理したセルロースアシレート溶液を共流延などによって製膜、乾燥する。これにより、セルロースアシレートフィルムが製造される。

【0003】

上述したセルロースアシレート溶液の濾過処理は、ドープ中の未溶解物、不溶解物などの異物を除去し、製膜したフィルムの欠陥発生を防止することを目的として行われる。濾過処理用の濾材としては、濾紙、濾布、焼結金属などが使用されるが、どの濾材においても濾材孔がやがて閉塞していき、濾過処理の後半で急

激な差圧上昇を引き起こすという問題がある。このため、濾材に洗浄溶液を定期的に通過させ、濾材を洗浄して再生させが必要になる。

【0004】

ところで、現在の濾過処理は、絶対濾過精度が0.01mm程度の濾材を使用しているが、今後は、要求される濾過精度が高まると予想される。特に、近年の液晶ディスプレイ用のセルロースアシレートフィルムは、写真用セルロースアシレートフィルムに比べて高品質が要求されており、絶対濾過精度の向上が余儀なくされている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、絶対濾過精度の向上を目的として濾材の孔径を小さくしたのでは、濾材がすぐに閉塞してしまい、濾過寿命が非常に短くなる。また、近年はセルロースアシレートフィルムの製造工程が高速化されており、これも濾過閉塞の時間を短くする原因となる。濾材閉塞の時間が短くなると、洗浄頻度が高まるため、作業者の負担が増加する。

【0006】

また、濾材の孔径を小さくした際には、高い濾過圧力が必要になるという問題や、濾過処理に長時間をして生産性が低下するという問題も発生する。

【0007】

本発明はこのような事情に鑑みて成されたもので、濾材の孔径を小さくすることなく、セルロースアシレート溶液の絶対濾過精度を向上させることができるとともに濾過処理量を増加させることのできる溶液製膜方法を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】

請求項1に記載の発明は前記目的を達成するために、セルロースアシレート溶液を調製して濾過処理した後、製膜してセルロースアシレートフィルムを製造する溶液製膜方法において、前記濾過処理は、濾過助剤を用いることを特徴としている。

【0009】

請求項1に記載の発明によれば、濾過助剤を用いてセルロースアシレート溶液の濾過処理を行うので、濾材の目詰まりを抑制できる。したがって、濾過処理の後半の急激な圧力上昇を抑制でき、濾過寿命を延長させることができる。また、濾過助剤を用いた濾過処理は、セルロースアシレート溶液中に含まれる異物と濾過助剤との間に形成される物理的な隙間によるふるい効果、或いは濾過助剤との相互作用による吸着効果によって、高い濾過精度を達成することができる。さらに、濾過助剤を用いた濾過処理は、逆洗あるいは濾材の回転によってケークを剥離させ、糸を閉じたままの洗浄が可能であるので、作業者の負担を減少させることができる。

【0010】

請求項2に記載の発明によれば、濾過助剤の組成の50%以上を SiO_2 とした。 SiO_2 は、セルロースアシレート溶液中の不溶解物を吸着するので、不純物を少なくすることができます。したがって、製膜後のフィルムの品質を向上させることができます。なお、 SiO_2 の割合は、70%以上がより好ましく、90%以上がさらに好ましい。

【0011】

請求項3に記載の発明によれば、濾過助剤としてセルロース系助剤を用いたので、セルロースアシレート溶液中の不溶解物を吸着することができる。

【0012】

請求項4に記載の発明によれば、セルロース系助剤と、 SiO_2 が50%以上の助剤との混合物を用いた。このような混合系は、ケーク層を頑丈にすることができます。なお、 SiO_2 が70%以上の助剤を用いることがより好ましく、90%以上の助剤を用いることがさらに好ましい。

【0013】

請求項5に記載の発明によれば、複数の混合物から成る濾過助剤を用いた。このように、粒径の異なる混合物の使用は、ケークの濾過寿命を延ばすことができる。なお、粒径の大きな助剤を上流側に配置し、粒径の小さな助剤を下流側に配置するようすれば、濾過効率を向上させることができる。

【0014】

請求項6に記載の発明によれば、濾過助剤の平均粒径を $1\sim150\mu\text{m}$ に規定した。濾過助剤の平均粒径がこの範囲より小さいと、ケーク層が緻密化して、濾過抵抗が大きくなる。このため、高い濾過圧力が必要になって装置が大型化する。逆に、濾過助剤の平均粒径が大きいと、ケーク層の間隙が大きくなり、濾過精度が低下する。したがって、セルロースアシレート溶液を濾過する場合には、平均粒径が上記の範囲である濾過助剤を用いることが好ましい。ここで、平均粒径とは、原子または分子が集まってできる集合体の平均粒径である。なお、濾過助剤の平均粒径は、 $10\sim100\mu\text{m}$ がより好ましく、 $20\sim50\mu\text{m}$ がさらに好ましい。

【0015】

請求項7に記載の発明は、濾過助剤の粒径の標準偏差を70以上に規定した。このように標準偏差が大きければ、濾過助剤の粒径のばらつきが少ないので、安定したケークを形成することができる。なお、標準偏差は80以上がより好ましく、90以上がさらに好ましい。

【0016】

請求項8に記載の発明は、濾過助剤の嵩密度を $0.01\sim0.8\text{g/cm}^3$ の範囲に規定した。嵩密度がこの範囲より小さいと、ケーキの空隙が大きくなり、濾過精度が低下する。逆に、嵩密度が大きいと、濾過抵抗が大きくなり、装置が大型化する。このため、セルロースアシレート溶液を濾過する場合、濾過助剤の平均粒径は上記の範囲であることが好ましい。なお、嵩密度は $0.1\sim0.5\text{g/cm}^3$ の範囲がより好ましく、 $0.3\sim0.4\text{g/cm}^3$ の範囲がさらに好ましい。

【0017】

請求項9に記載の発明は、セルロースアシレート溶液に対して濾過助剤の添加量を $0.01\sim10\text{wt. \%}$ に規定した。濾過助剤の添加量がこの範囲よりも小さないと、濾過助剤による目詰まり防止効果が殆ど得られない。逆に、濾過助剤の添加量が大きいと、ケーク層厚みの増加速度が大きく、これに伴ってケーク層の抵抗が急激に増加するので、ケークの洗浄、排出を頻繁に行わなくてはならない。

したがって、濾過助剤の添加量は上記の範囲であることが好ましい。なお、濾過助剤の添加量は、0.05～5wt.%の範囲がより好ましく、0.1～0.5wt.%の範囲がさらに好ましい。

【0018】

請求項10に記載の発明は、濾過助剤のプレコート厚みを0.1～10mmに規定した。プレコートの厚みがこの範囲よりも薄いと初期濾過精度が悪くなり、逆に厚いと初期抵抗が大きくなるので装置が大型化する。このため、プレコート厚みは上記の如く規定される。なお、プレコート厚みは0.5～5mmが好ましく、1～2mmがより好ましい。

【0019】

請求項11に記載の発明は、プレコートの質量を0.1～5kg/m²に規定した。プレコートがこの範囲よりも軽いと、初期濾過精度が悪化し、重いと初期抵抗が大きくなるので装置が大型化する。このため、プレコートの質量は上記の如く規定される。なお、プレコートの質量は、0.5～2kg/m²がより好ましい。

【0020】

請求項12に記載の発明によれば、濾過助剤の終末速度を $10^{-4} \sim 1\text{ cm/s}$ に規定した。終末速度がこの範囲よりも大きいと均一なプレコート層を形成することができない。逆に小さいと、プレコート層を形成するまでに多大な時間を要するため現実的でない。したがって、濾過助剤の終末速度を上記の如く規定することによって、均一なプレコート層を迅速に形成することができる。なお、濾過助剤の終末速度は、 $10^{-4} \sim 10^{-2}\text{ cm/s}$ がより好ましく、 $10^{-4} \sim 10^{-3}\text{ cm/s}$ がさらに好ましい。

【0021】

請求項13に記載の発明によれば、濾過流速を0.1～50cm/hrに規定した。濾過流速がこの範囲よりも低速だと濾過効率が低下し、逆に高速だと濾過精度が低下、または濾過圧が非常に大きくなるので、上記の範囲に規定することが好ましい。なお、濾過流速は、0.5～30cm/hrがより好ましく、1～15cm/hrがさらに好ましい。

【0022】

請求項14に記載の発明によれば、濾過初期差圧を0.01~1MPaに規定した。このように濾過初期差圧を低い範囲に設定することによって、濾過精度を向上させることができる。また、その後の濾過の圧力範囲を広くとることができ、長時間の濾過、大きな濾過量を得ることができる。ここで、濾過初期差圧とは濾過初期における濾材の一次側と二次側の圧力差を示す。なお、濾過初期差圧は、0.01~0.5MPaがより好ましく、0.01~0.1MPaがさらに好ましい。

【0023】

請求項15に記載の発明によれば、0.01~4MPaの濾過圧で濾過処理を行うようにした。濾過圧がこの範囲よりも高いと、耐圧のための設備コストが高くなり、装置が大型化する。逆に低いとセルロースアシレート溶液が沸騰するおそれがある。ここで、濾過圧とは濾材の一次側の圧力を示す。なお、濾過圧は、0.01~2MPaがより好ましく、0.01~1MPaがさらに好ましい。

【0024】

請求項16に記載の発明によれば、濾過差圧を0.01~3MPaに規定した。濾過差圧がこの範囲よりも大きいと、ケーク層が潰れる。その結果、ケークが圧縮し、緻密化してさらに濾過差圧が上昇する原因となる。また、ケークが潰れることで層内が乱れ、濾過後のドープに濾過助剤の混入が見られるようになる。逆に濾過差圧が上記の範囲よりも小さいと、ケーク層が剥離するおそれがある。したがって、濾過差圧を上記の如く規定することによって、ケーク層を安定して形成することができる。ここで、濾過差圧とは、濾材の一次側と二次側の圧力差を示す。

【0025】

請求項17に記載の発明によれば、ケーク層の厚みを0.1~80mmに規定した。ケーク層の厚みがこの範囲よりも大きいと、圧力損失が大きくなり、高い濾過圧が必要になる。逆に、ケーク層の厚みが小さいと濾過精度が悪化する。なお、ケーク層の厚みを上記の範囲に制御するには、厚みが80mmになるまでにケーク層を交換するとよい。

【0026】

請求項18に記載の発明によれば、沸騰しない圧力条件下で、且つ、常圧でのセルロースアシレート溶液の沸点より20℃低い温度以上で、濾過を行うようにした。この濾過温度が高温であるほど、液の粘度が低下し、ケーク抵抗が低減することで、濾過差圧の上昇を抑えることができる。

【0027】

請求項19に記載の発明によれば、セルロースアシレート溶液の常圧での沸点と沸点から20℃低い温度との範囲で、濾過助剤をセルロースアシレート溶液に分散するようにした。上記の温度範囲で濾過助剤を分散すると、セルロースアシレート溶液に溶解されていた空気が濾過助剤を核として発泡するので、セルロースアシレート溶液は脱泡される。このように請求項19の発明は、濾過寿命を長くするだけでなく、脱泡も同時に行える効果がある。さらに、請求項19に記載の発明では、セルロースアシレート溶液中の濾過温度での溶存気泡飽和度が90%以下になった後に、濾過処理を行うようにしたので、濾過処理時に発泡することを極力抑制することができる。これにより、発泡に伴うフィルム品質の低下を防止できる。なお、濾過処理を行う際の溶存気泡飽和度は80%以下がより好ましく、70%以下がさらに好ましい。

【0028】

請求項20に記載の発明によれば、濾過助剤を分散させる時よりも低い温度で濾過処理を行うようにした。すなわち、濾過助剤の分散時よりも発泡しにくい環境で濾過処理を行うようにした。これにより、濾過処理時の発泡を防止することができ、フィルム品質を向上させることができる。

【0029】

請求項21に記載の発明によれば、濾過機から漏洩する濾過助剤の濃度を10000個／cc以下に規定した。このように濾過助剤の漏洩を抑制することによって、製膜後のフィルムの品質低下や異物混入による欠陥を防止することができる。なお、濾過助剤の濃度は、5000個／cc以下がより好ましく、1000個／cc以下がさらに好ましい。

【0030】

請求項22に記載の発明によれば、濾過助剤のトラップとして、濾過処理の後に、絶対濾過精度が2～50μmのフィルタを設置し、後段濾過処理するようにしたので、漏洩した濾過助剤を捕集することができ、濾過助剤がフィルムに混入することを防止できる。なお、フィルタの絶対濾過精度は、2～30μmがより好ましく、5～15μmがさらに好ましい。

【0031】

請求項23に記載の発明によれば、濾過機を洗浄溶剤で逆洗するようにしたので、ケーキを濾過支持体から剥離させることができる。また、請求項23に記載の発明によれば、洗浄溶剤を、沸騰しない圧力条件下で、セルロースアシレート溶液の沸点より20℃低い温度以上に加熱して供給するようにしたので、剥離させたケーキをスラリーとして効率良く排出することができる。ちなみに、従来は、濾過容器をあけて濾材を交換していたため、有機溶剤が容器から出てしまい、作業環境が悪化し、作業時間が長くなっていた。しかし、請求項23の発明では、ケーキをスラリーとして配管内を移動させることができるために、密封系で移動、処理できる。そのため、作業環境も良く、また時間も短縮できる。

【0032】

請求項24に記載の発明によれば、濾過処理によって形成されたケーキを、1～50kg/m³の濃度範囲のスラリーとして排出するようにした。排出時のスラリーの濃度がこの範囲よりも低いと、ケーキの排出効率が悪くなる。逆に濃度が高いとスラリーの粒子が凝縮するという問題が発生する。したがって、スラリーの濃度を上記の範囲にすることによって、ケーキを効率良く確実に排出することができる。排出したスラリーは、請求項25に記載の如く、プレコート用液、またはボディフィード用液として再利用することができる。なお、スラリーの濃度範囲は、10～40kg/m³がより好ましく、20～30kg/m³がさらに好ましい。

【0033】

請求項26に記載の発明によれば、非塩素系の有機溶剤を使用するようにした。近年、環境の影響から、非塩素系の溶剤を使用することが望まれている。なお、非塩素系の有機溶媒は、セルロースアシレート溶液、プレコート用液、ボディ

フィード用液、洗浄溶剤のいずれで使用してもよいが、全ての液において非塩素系を使用することが好ましい。なお、非塩素系のドープを用いた場合には、ドープが冷却溶解法により作成されて気体が多く溶解されることから、上述した脱泡のより顕著な効果が得られる。

【0034】

また、請求項27に記載の発明によれば、排出したケーキのスラリービーク溶剤と濾過助剤に分離し、濾過助剤を400℃以上で焼成して再生するので、濾過助剤の再生効率を向上させることができる。さらに、請求項28に記載の発明によれば、再生した濾過助剤を未使用の濾過助剤と混合して使用するので、濾過助剤としての性能を低下させることなく、コストを削減することができる。

【0035】

上記の濾過処理を行ったセルロースアシレート溶液は、請求項29に記載の如く、共流延によって製膜することが好ましい。製膜したセルロースアシレートフィルムは、請求項31に記載の如く、高い品質を満たすことができる。したがって、請求項32のように偏光板の保護フィルムとして使用することができ、その偏光板を用いて請求項34に記載の如く液晶表示装置を製造することができる。また、製膜したセルロースアシレートフィルムを用いて、請求項33に記載の如く光学補償フィルムを製造することができ、さらに、その光学補償フィルムを用いて請求項35に記載の如く液晶表示装置を製造することができる。なお、製膜したフィルムを請求項36に記載の如く写真感光材料として使用することができる。

【0036】

【発明の実施の形態】

以下添付図面に従って本発明に係る溶液製膜方法の好ましい実施の形態について詳説する。

【0037】

図1は本発明に係る溶液製膜方法が採用されるドープ製造ライン10を示す全体構成図である。

【0038】

同図に示すように、ドープ製造ライン10には、溶媒タンク11、計量器14、及び可塑剤タンク15が設けられている。

【0039】

溶媒タンク11には、溶媒が貯留されている。この溶媒の主溶媒は、塩素系有機溶媒であっても非塩素系有機溶媒であってもよい。ここで、塩素系有機溶媒とは、一般的にハロゲン化炭化水素化合物を意味しており、例えばジクロロメタン（塩化メチレン）、クロロホルムが挙げられる。また、非塩素系有機溶媒としては、エステル類（例えば酢酸メチル、メチルホルムエート、エチルアセテート、アミルアセテート、ブチルアセテート）、ケトン類（例えばアセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサン）、エーテル類（例えばジオキサン、ジオキソラン、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、メチル-*t*-ブチルエーテル）、アルコール類（例えばメタノール、エタノール、ブタノール）などが挙げられる。この非塩素系有機溶媒は、単独（100重量%）で使用しても、或いは炭素数1ないし6のエステル類、ケトン類、エーテル類、アルコール類を混合して使用してもよい。なお、前述した塩素系有機溶媒と非塩素系有機溶媒とを混合して用いることも可能である。また、溶媒の種類は上述したものに限定されるものではない。

【0040】

計量器14には、ポリマーが仕込まれている。ポリマーとしてはセルロースエステル、特にセルロースアシレートを用いることが好ましい。さらに、セルロースアシレートのなかでは、セルロースアセテートを使用することが好ましく、その平均酸化度が57.5～62.5%（置換度：2.6ないし3.0）のセルローストリニアセテート（TAC）を使用することが最も好ましい。ここで、酸化度とは、セルロース単位重量当りの結合酢酸量を意味し、ASTM:D-817-91（セルロースアセテート等の試験方法）におけるアセチル化度の測定および計算に従う。ポリマーは、本発明では、セルロースアシレート粒子が使用される。使用される粒子は、その90重量%以上が0.1～4mmの粒子径を有することが好ましく、1～4mmの粒子径を有することがより好ましい。また、粒子径0.1～4mmの粒子が95重量%以上であることがより好ましく、97重量%

以上、或いは98重量%以上であればさらに好ましく、99重量%以上が最も好ましい。また、粒子径2~3mmの粒子が、使用する粒子の50重量%以上であることが好ましく、70重量%以上、或いは80重量%以上がより好ましく、90重量%以上であることが最も好ましい。なお、セルロースアシレートの粒子形状は、なるべく球に近いものが好ましい。

【0041】

可塑剤タンク15には、可塑剤が貯蔵されている。可塑剤としては、リン酸エステル系（例えばトリフェニルfosfate、トリクレジルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、オクチルジフェニルホスフェート、ジフェニルビフェニルホスフェート、トリオクチルホスフェート、トリブチルホスフェートなど）、フタル酸エステル系（ジエチルフタレート、ジメトキシエチルフタレート、ジメチルフタレート、ジオクチルフタレートなど）、グリコール酸エステル系（例えば、トリアセチン、トリブチリン、ブチルフタリルエチルグリコレート、エチルフタリルエチルグリコレート、メチルフタリルエチルグリコレート、ブチルフタリルブチルグリコレートなど）、及びその他の可塑剤が用いられる。なお、可塑剤の他の添加剤をドープに添加してもよい。他の添加剤としては、紫外線吸収剤、離型剤、剥離促進剤、フッ素系界面活性剤などがあり、ドープの調製前から調製後までのどの段階で添加してもよい。

【0042】

上述した溶媒タンク11の溶媒と、計量器14のポリマーと、可塑剤タンク15の可塑剤はそれぞれ、溶解タンク12に送り込まれる。その際、溶媒の流量は開閉バルブ13によって調整され、可塑剤の流量は開閉バルブ16によって調整される。また、ポリマーは計量されて溶媒タンク11に送り込まれる。ポリマーの量は、製膜後のフィルム製品の品質上、溶媒に対して15~20重量%が好ましい。また、可塑剤の量は、フィルム製品の柔軟性を考慮すると、ポリマーに対して5~20重量%であることが好ましい。なお、溶解タンク12に送り込む順序は特に限定しないが、例えば、溶媒を最初に溶解タンク12に送液し、次いでポリマーを送り込んだ後、可塑剤を供給することが好ましい。また、可塑剤は、必要な場合にのみ添加すれば良く、他の添加剤を添加してもよい。

【0043】

溶解タンク12には、モータ17によって回転する攪拌翼18が設けられている。この攪拌翼18が回転することによって、溶解タンク12内の溶媒、ポリマー、及び可塑剤などが攪拌される。これにより、粗溶解の状態、すなわちポリマーなどの溶質が溶媒に完全には溶けてない状態になる。

【0044】

溶解タンク12で粗溶解された粗溶解液19は、貯蔵タンク20に一旦貯蔵される。これにより、溶解タンク12の内部が空になるので、粗溶解液19を繰り返し形成する連続バッチ式が可能になる。なお、貯蔵タンク20にも、モータ21で回転する攪拌翼22が設けられており、貯蔵された粗溶解液19を攪拌して均一にすることができる。

【0045】

貯蔵タンク20内の粗溶解液19は、ポンプ23を駆動することによって、配管24を介し、加熱器25に送液される。加熱器25としては、多管式熱交換器（シェル&チューブ方式）や静止型混合器（スタチックミキサー）などのインラインミキサーが用いられ、この加熱器25によって粗溶解液19が加熱される。加熱温度は50～120℃が好ましく、加熱時間は5～30分が好ましい。これにより、フィルム製膜に必要なポリマーなどの溶質は変性することなく、完全に溶解し、ドープ原液が調製される。なお、配管24を保温、或いは加熱してもよく、これによって、配管24を流れる粗溶解液19が加熱されて溶質の溶解が促進される。

【0046】

加熱器25により調製されたドープ原液は、冷却器26に送られ、この冷却器26によって、ドープ原液を構成する主要溶媒の沸点以下にまで冷却される。冷却されたドープ原液はポンプ27を駆動することによって、ボディフィード用タンク28に送られる。

【0047】

ボディフィード用タンク28には、濾過助剤タンク37が接続されており、この濾過助剤タンク37から濾過助剤が送り込まれる。濾過助剤とは、濾過材上に

多孔質のベッドを形成することによって、濾過性能を改善し、濾過速度を向上させる不活性な粉末あるいは粒であり、例えば、二酸化珪素 (SiO_2) が 50% 以上の助剤と、セルロース系助剤とが混合されて使用される。また、濾過助剤は平均粒径が $1 \sim 150 \mu\text{m}$ であるものが使用される。平均粒径の細かな助剤を用いると、空隙の小さいケーク層が形成されるため、濾過抵抗が大きくなり、濾過速度が低下する。逆に、平均粒径が大きい濾過助剤を用いると、空隙の大きいケーク層が形成されるため、濾過精度が低下する。

【0048】

また、濾過助剤は、粒径の標準偏差が 70 以上のものが使用される。粒径の標準偏差が小さいと、粒径のばらつきが大きいため、安定したケークを形成することができない。

【0049】

さらに、濾過助剤は、嵩密度が $0.01 \sim 0.8 \text{ g/cm}^3$ であるものが使用される。嵩密度がこの範囲よりも小さないと、空隙の大きいケーク層が形成されるため、濾過精度が低下する。逆に嵩密度が大きいと、空隙の小さいケーク層が形成され、濾過差圧が上昇しやすくなる。なお、濾過助剤は二酸化珪素が 50% 以上の助剤だけを用いても、或いはセルロース系助剤だけを用いてもよい。或いは、フライアッシュや砂などを濾過助剤として用いてもよい。

【0050】

濾過助剤は、ボディフィード用タンク 28 内のドープ原液に対し、 $0.01 \sim 10 \text{ wt\%}$ の割合で添加される。この添加量が小さいと、濾過助剤による目詰まり防止の効果が得られにくく、逆に添加量が大きいと、ケーク層の厚み増加量が大きくなり、濾過抵抗が大きくなるという問題が発生する。

【0051】

濾過助剤が添加されたドープ原液は、ボディフィード用タンク 28 の攪拌翼 4 1 によって攪拌される。これにより、濾過助剤が均一に分散される。その際、セルロースアシレート溶液（ドープ）の常圧での沸点から沸点以下 20°C での温度範囲で行われる。このような温度範囲で濾過助剤を分散させると、ドープ原液中に溶解されていた空気が濾過助剤を核として気泡となり、脱泡される。そして、

ドープ原液中の溶存気体飽和度が90%以下になった後、ドープ原液が切替器29を介して濾過機30に送液される。

【0052】

濾過機30は、二機が並列に設置されており、切替器29によってドープ原液が供給される濾過機30が選択される。濾過機30としては、例えばマルチフィルタ方式の装置が使用され、濾過機30の濾材としては濾紙、濾布、焼結金属などが使用される。ここで、濾過機30の濾材とは、ケーク層の支持体を意味する。なお、濾過機30は二機に限定されるものではなく、三機以上の濾過機30を並列に設置してもよい。

【0053】

濾過機30にドープ原液が供給されると、ドープ原液に含まれていた不溶解物と濾過助剤とが濾材の表面に堆積し、空隙を有するケーク層が濾材表面に形成される。これにより、濾過差圧の急激な上昇を防止することができるので、安定した濾過処理を行うことができる。また、濾過助剤と不溶解物との間に形成される物理的な小隙間によるふるい効果が得られるので、濾過精度が向上する。さらに、濾過助剤として SiO_2 が50%以上の助剤やセルロース系助剤を使用しているので、セルロースアシレート溶液中の不溶解物が濾過助剤に吸着され、濾過精度が向上する。

【0054】

濾過処理中、ケーク層の厚みは、0.1~80mmの範囲であることが好ましい。このような範囲の厚みであれば、高い濾過精度を維持することができるとともに、ケーク層による濾過抵抗の増加を抑制できる。

【0055】

また、濾過処理は、前述した濾過助剤を分散する際よりも低温で行うことが好ましい。これにより、分散の際よりも発泡しにくい環境で濾過処理が行われるので、濾過処理時に発泡することを防止することができる。したがって、濾過処理時の発泡によってケーク層が破壊されることを防止することができ、安定した濾過処理を行うことができる。

【0056】

また、濾過処理時の温度は、分散の際よりも低温であるとともに、沸騰しない圧力条件下で、セルロースアシレート溶液の常圧での沸点より20℃低い値以上の温度で行なうことが好ましい。このような温度で濾過処理を行うことによって、ドープの粘度が低下してケークとの抵抗が低減するので、濾過差圧の上昇を抑制することができる。

【0057】

濾過機30の下流側には流量計31が設けられており、この流量計31の計測値が、例えば0.1～50cm/hの範囲で一定になるようにポンプ27が制御される。濾過流速が上記の範囲よりも大きいと、濾過精度が低下したり、濾過圧が非常に大きくなるおそれがある。逆に濾過流速が小さいと、濾過効率が低下する。なお、濾過方法は定量濾過方法に限定されるものではなく、定圧濾過方法などの他の方法を採用することも可能である。

【0058】

また、濾過機30の前段と後段で測定した濾過差圧が濾過処理の初期において0.01～1MPaになるように制御される。さらに、濾過処理中は、0.01～4MPaの濾過圧を与えることによって、濾過差圧が0.01～3MPaになるように制御される。濾過初期差圧、濾過差圧は低い方が好ましく、濾過差圧が高いとケークが潰れるおそれがある。また、濾過圧が高いと、耐圧性の設備が必要になり、設備コストが高くなるという問題が発生する。したがって、濾過初期差圧、濾過差圧、濾過圧を上記の範囲に制御することが好ましく、これによって、ケークを破壊することなく、低成本で濾過処理を行うことができる。

【0059】

濾過機30で濾過されたドープ32は、フィルタ部材42に送られる。フィルタ部材42は例えば絶対濾過精度が2～50μmのものが使用される。このフィルタ部材42で濾過処理することによって、濾過機30から漏洩した濾過助剤が捕集される。なお、濾過機30から漏洩する濾過助剤は、フィルタ部材42で捕集可能な量であることが好ましく、例えば濾過機30から漏洩する助剤量が1000個/cc以下であることが好ましく、5000個/cc以下であることがより好ましく、1000個/cc以下であることがさらに好ましい。

【0060】

フィルタ部材42を通過したドープ32は、ドープ用タンク33に送液されて貯留される。このドープ32が図2に示すフィルム製膜装置50によって製膜される。

【0061】

図2に示すフィルム製膜装置50はバンドゾーン51と乾燥ゾーン52とから構成されている。ドープ用タンク33に仕込まれているドープ32は、ポンプ53によって送液される。そして、フィルタ54によってゴミやホコリが除去された後、バンドゾーン51の流延ダイ60に供給される。

【0062】

バンドゾーン51には、一対の支持ローラ57、58と、この一対の支持ローラ57、58に巻き掛けられた無端状の流延バンド59とが設けられている。流延バンド59は、不図示の駆動装置で支持ローラ57、58を回転させることによって周回移動する。前述した流延ダイ60は、この流延バンド59の上に設置されている。この流延ダイ60にドープ32が供給されると、このドープ32は流延バンド59上に流延される。流延されたドープ32は、流延バンド59によって搬送されながら乾燥し、自己支持性がでたところで、剥ぎ取りローラ61によって剥ぎ取られる。これにより、フィルム62が形成される。フィルム62は、テンタ63により搬送されながら乾燥される。

【0063】

テンタ63から乾燥ゾーン52に送られたフィルム62は、乾燥ゾーン52内で複数のローラ64に巻き掛けられて乾燥する。乾燥ゾーン52内の温度は、50～150℃の範囲に制御されており、フィルム62が均一に乾燥される。乾燥後のフィルム62は、巻き取り機65に巻き取られる。これにより、高品質のフィルム62、すなわちクロスニコル下での観察される輝点欠陥の数が幅方向に5cm²のサンプルを5点採取した際の平均値として20μm以上が0（個/5cm²）であり、10μm以上20以下が10（個/5cm²）以下であり、5μm以上10μm以下が10（個/5cm²）以下である高品質のフィルム62が製造される。

【0064】

ところで、濾過機30で連続して濾過処理を行うと、濾過機30の濾材は徐々に閉塞する。そこで、濾材が閉塞した際は、切替器29によって濾過処理を行う濾過機30を切り替える。そして、濾材が閉塞した濾過機30を図3に示す洗浄装置によって洗浄する。なお、図3には、二機の濾過機30のうちの一方にのみ、洗浄装置やプレコート用タンク49が接続されているが、もう一方の濾過機30にも、同じ構成の洗浄装置とプレコート用タンクが接続されている。

【0065】

洗浄装置は洗浄溶剤タンク38と排出タンク40とを有している。洗浄溶剤タンク38は、供給ライン45を介して濾過機30のドープ排出側30Bに接続されるとともに、回収ライン46を介して濾過機30のドープ原液供給側30Aに接続される。

【0066】

洗浄溶剤タンク38には洗浄溶剤が貯留される。この洗浄溶剤は、濾過機30の濾材を洗浄可能なものであればよいが、その溶剤種がドープ溶媒を構成する溶媒種のうち少なくとも1種以上の溶媒であることが好ましく、ドープ溶液を構成する溶媒種と全て同じ溶媒種であることが好ましい。さらに、洗浄溶剤をはじめ、使用する液の有機溶剤は、非塩素系であることが環境保護の面で好ましい。

【0067】

供給ライン45にはポンプ39と加熱器47が配設されている。ポンプ39は、濾過機30内のドープ原液の一部（または全部）を濾過機30から排出した際に駆動され、これによって洗浄溶剤タンク38内の洗浄溶剤が加熱器47に供給される。加熱器47は、多管式熱交換器や静止型混合器などのインラインミキサーが用いられ、この加熱器47によって洗浄溶剤が加熱される。その加熱温度としては、洗浄溶剤が沸騰しない条件下で、洗浄溶剤の常圧での沸点よりも20℃低い値以上の温度とする。このように洗浄溶剤を加熱して濾過機30に供給することによって濾過機30の洗浄効果を向上させることができる。なお、洗浄溶剤が沸騰しないように、濾過機30の内圧を高めるようにしてもよい。

【0068】

濾過機30に送られた洗浄溶剤は、濾過処理時のドープ原液と逆方向に濾材を

通過し、回収ライン4 6を介して洗浄溶剤タンク3 8に回収される。これにより、濾過機3 0に洗浄溶剤が循環供給され、濾材のドープ原液供給側に形成されていたケーキが濾材から剥離される。剥離後のケーキは、洗浄溶剤に溶けてスラリーとなり、濾過機3 0から排出される。そして、このスラリーの濃度が目標値になった際にスラリーの排出作業が行われる。すなわち、洗浄溶剤タンク3 8の一部（または全部）が排出ライン4 3を介して排出タンク4 0に排出され、新品の洗浄溶剤が洗浄溶剤タンク3 8に補給される。なお、スラリーの濃度目標値は、 $1 \sim 50 \text{ kg/m}^3$ の範囲で設定される。この濃度範囲より高濃度の場合には、スラリーの粒子が凝集するため、排出ライン4 3や回収ライン4 6が詰まるという問題が生じる。逆に低濃度の場合には、ケーキの排出効率が悪いという問題がある。

【0069】

排出タンク4 0に排出されたスラリーは、分離装置4 4に送られて溶剤と濾過助剤とに分離される。そして、溶剤は、図1のリサイクル溶液タンク3 6に送液され、ドープの調製に再利用される。また、濾過助剤は、焼成装置4 8に送られて焼成され、濾過助剤が再生される。その際、 400°C 以上で焼成することによって、濾過助剤の再生効率を向上させることができる。再生した濾過助剤は、濾過助剤タンク3 7に戻され、再利用される。その際、再生した濾過助剤を単独で使用してもよいが、未使用の濾過助剤と混合して使用すると、濾過助剤による効果を低下させることなく、コストを大幅に削減することができる。なお、再生した濾過助剤と未使用の濾過助剤の混合割合は1：1程度でもよい。

【0070】

濾過助剤タンク3 7は、ボディフィード用タンク2 8の他に、プレコート用タンク4 9に接続されている。プレコート用タンク4 9にはドープが供給され、このドープに濾過助剤が添加される。濾過助剤は、攪拌翼6 6を回転することによって攪拌、分散され、これによってプレコート用液が作製される。このプレコート用液は、濾材を洗浄処理してケーキ層を除去した後、濾過機3 0に供給される。これによって、濾材の表面に、濾過助剤から成るプレコート層が形成される。このように濾材表面にプレコート層を形成すると、濾過処理の初期にも、濾過助

剤の効果が得られる。なお、プレコート層は、厚みが0.1~10mmであること、或いは、質量が0.1~5kg/m²であることが好ましい。この範囲よりも、プレコート層の厚みや質量が小さいと、濾過処理の初期において濾過精度が低下する。逆にプレコート層の厚みや質量が大きいと、濾過処理時にプレコート層の抵抗が大きくなり、濾過効率が低下する。したがって、プレコート層を上記の範囲の厚み、質量で形成することが好ましい。また、プレコート用液は、濾過助剤の終末速度が10⁻⁴~1cm/sの範囲であることが好ましい。濾過助剤の終末速度をこの範囲にすることによって、プレコート用液の濾過助剤が均一に沈降し、均一なプレコート層が形成される。

【0071】

プレコート層を形成した後、再び濾過処理が行われる。すなわち、切替器29を切り替えることによって、ボディフィード用タンク28からドープ原液が供給される。このドープ原液に含まれる不溶解物と濾過助剤とがプレコート層の表面に堆積し、空隙を有するケーク層が形成される。これにより、高い濾過精度で安定した濾過処理を行うことができる。

【0072】

このように本実施の形態は、濾過助剤を用いて濾過処理を行うので、濾材の孔径を小さくすることなく、絶対濾過精度を向上させることができる。また、濾過助剤を用いたことによる効果として、安定した濾過処理を行うことができ、濾過寿命を延長させることができる。さらに、濾過機30の濾材を洗浄する際は、系内で洗浄溶剤を循環させればよいので、作業者の負担を大幅に軽減することができる。

【0073】

【実施例】

様々な濾過条件のもとでドープ処方Aを用いて濾過を行い、差圧が1MPaに到達した際に濾過を停止した。ドープ処方Aとしては、酢酸メチル(SP: 9.6、75重量%)、アセトン(SP: 9.9、12.5重量%)、メタノール(SP: 14.5、6.25重量%)、エタノール(SP: 12.7、6.25重量%)から成る混合溶媒に、セルローストリニアセテート(置換度2.75、SP

: 10. 9) を混ぜて濃度 19%としたものを使用した。

(実施例 1)

濾過助剤として、 SiO_2 組成 95%、平均粒径 70 μm 、粒径標準偏差 9.0 、嵩密度 0.45 g/cm^3 のものを使用した。この濾過助剤をボディフィード用として、55°Cで 0.2% 添加した。また、プレコート用として、終末速度 10^{-3} cm/s のプレコート用液を作製し、厚み 2 mm、0.8 kg/m^2 のプレコート層を形成した。そして、濾過流速 0.4 cm/hr 、初期圧 0.3 MPa で濾過処理を開始し、ケーク層の最終厚みが 40 mm になるまで濾過を行った。濾過処理の際、濾過温度は 50°C (沸点 58°C) であり、溶存気体飽和度は 85% であった。濾過処理後、ドープ中の助剤量は 10 個/cc であり、濾材平均孔径 0.01 mm のフィルタで後段濾過した後の助剤量は 0 個/cc であった。また、濾過終了後、ドープ处方 A と同組成の洗浄溶剤を 50°C にて循環供給した。濾材に形成されたケークは洗浄液中でスラリーとし、10 kg/m^3 で排出した。この条件によって得られる濾過寿命 (単位面積あたりの濾過量) を求め、これを 1 とし、以下の実施例と比較した。また、ドープ品質に関してはフィルムを作製し評価した。この結果、クロスニコル下での観察される輝点欠陥の数が幅方向に 5cm^2 のサンプルを 5 点採取した際の平均値として 20 μm 以上 (以下①で示す) が 0 個/ 5cm^2 であり、10 μm 以上 20 μm 以下 (以下②で示す) が 9 個/ 5cm^2 であり、5 μm 以上 10 μm 以下 (以下③で示す) が 3 個/ 5cm^2 であった。

(実施例 2)

濾過助剤としてセルロース系濾過助剤、嵩密度 0.1 g/cm^3 を使用し、初期圧を 0.4 MPa とした。その他の条件は実施例 1 と同じ条件で濾過を行った。その結果、濾過後のドープ中の助剤量は 1 個/cc であり、濾過寿命は 0.8 であった。また、フィルムの評価として① 0 個/ 5cm^2 、② 5 個/ 5cm^2 、③ 1 個/ 5cm^2 であった。したがって、セルロース系濾過助剤を用いても十分な効果を得ることができる。

(実施例 3)

実施例 1 で使用した助剤と実施例 2 で使用した助剤とを 1 : 1 で混合させた助剤を用い、実施例 1 と同じ条件で濾過を行った。その結果、濾過後のドープ中の

助剤量は3個/ccであり、濾過寿命は0.95であった。また、フィルムの評価として①0個/5cm²、②5個/5cm²、③1個/5cm²であった。したがって、セルロース系助剤と、SiO₂が50%以上の助剤とを混合させてもよいことが分かる。

(実施例4)

実施例1で使用した助剤を800℃で焼成し、実施例1と同じ条件で濾過を行った。この結果、濾過後のドープ中の助剤量は3個/ccであり、濾過寿命は0.98であった。また、フィルムの評価として①0個/5cm²、②10個/5cm²、③4個/5cm²であった。したがって、助剤を800℃で焼成して再生すれば、十分な効果が得られることが分かる。

(実施例5)

実施例1で使用した助剤を800℃で焼成し、未使用の同型の濾過助剤と1:1で混合し、実施例1と同じ条件で濾過を行った。その結果、濾過寿命は0.985であった。また、フィルムの評価として①0個/5cm²、②10個/5cm²、③3個/5cm²であった。

(比較例1)

濾過助剤として、SiO₂組成48%の濾過助剤を使用し、実施例1と同じ条件で濾過を行った。その結果、濾過寿命は0.98と良好であったが、フィルムの評価は①1個/5cm²、②12個/5cm²、③12個/5cm²となり、十分な品質が得られなかった。このため、SiO₂組成は50%以上であることが好ましい。

(比較例2)

濾過助剤として平均粒径が155μmのSiO₂を使用し、初期圧0.2MPa、その他は実施例1と同じ条件で濾過を行った。その結果、濾過寿命は1.2で良好であったが、フィルムの評価は①4個/5cm²、②20個/5cm²、③22個/5cm²となり、十分な品質が得られなかった。このため、濾過助剤の平均粒径は150μm以下であることが好ましい。

(比較例3)

濾過助剤として平均粒径が0.5μmのSiO₂を使用し、初期圧0.8MPa、その他は実施例1と同じ条件で濾過を行った。その結果、濾過寿命は0.5

と短くなった。このため、濾過助剤の平均粒径は、 $1.0 \mu m$ 以上であることが好ましい。なお、フィルムの評価は①0個/ $5cm^2$ 、②2個/ $5cm^2$ 、③2個/ $5cm^2$ となり、十分な品質が得られた。

(比較例4)

濾過助剤として粒径標準偏差が50の SiO_2 を使用し、初期圧0.35MPa、その他は実施例1と同じ条件で濾過を行った。その結果、濾過後のドープ中の助剤量は100000個/ccになり、フィルタで濾過した後の助剤量は10個/ccになり、漏洩する助剤量が多かった。このため、濾過助剤の粒径標準偏差は70以上であることが好ましい。なお、濾過寿命は0.95であり、フィルムの評価は①0個/ $5cm^2$ 、②5個/ $5cm^2$ 、③2個/ $5cm^2$ であり、良好であった。

(比較例5)

実施例1で使用した濾過助剤を15%添加した。その結果、濾過後のドープ中の助剤量は20個/ccになり、漏洩する助剤量が若干増えたが、フィルタで完全に除去することができた(0個/cc)。しかし、濾過寿命が0.1と非常に短くなった。このため濾過助剤の添加量は、10%以下であることが好ましい。なお、フィルムの評価は①0個/ $5cm^2$ 、②5個/ $5cm^2$ 、③2個/ $5cm^2$ であり、良好な結果が得られた。

(比較例6)

実施例1における濾過助剤の添加量を0.005%にした。その結果、濾過寿命が0.5と短くなった。このため、濾過助剤の添加量は0.01%以上が好ましい。なお、フィルムの評価は①3個/ $5cm^2$ 、②10個/ $5cm^2$ 、③8個/ $5cm^2$ であった。

(比較例7)

実施例1で使用したプレコート用液を用い、厚み15mm、 $6kg/m^2$ のプレコート層を形成した。そして、初期圧1MPa、その他の条件を実施例1と同じ条件で濾過処理を行った。その結果、濾過寿命は0.1になり、大幅に減少した。このことからプレコート層の厚み、質量を大きくすると、濾過寿命の点で問題が発生することが分かる。このため、プレコート層は、厚みが10mm以下、質量が $5kg/m^2$ 以下であることが好ましい。なお、フィルムの評価は①0個/ $5cm^2$ 、②1

個/ 5cm^2 、③1個/ 5cm^2 になり、良好であった。

(比較例8)

実施例1と同じ濾過助剤を用いて、濾過助剤の終末速度が 2cm/s のプレコート用液を作製し、厚み $0.1\sim 3\text{mm}$ 、質量 0.8kg/m^2 のプレコート層を形成した。そして、実施例1と同じ条件で濾過を行った。その結果、漏洩する濾過助剤量が増加し、濾過後のドープ中の助剤量が 100000 個/ccと非常に大きくなつた。また、濾材平均孔径 0.01mm のフィルタを用いて濾過しても助剤は 100 個/ccが残つた。また、プレコート層が不均一な厚みになるという不具合も発生した。このため、濾過助剤の終末速度は 1cm/s 以下が好ましい。

(比較例9)

濾過流速を 51cm/hr 、初期圧を 1.5MPa とし、その他の条件を実施例1と同じ条件で濾過を行つた。その結果、漏洩する濾過助剤量が増加して、濾過後のドープ中の助剤量が 300000 個/ccと非常に大きくなるとともに、濾材平均孔径 0.01mm のフィルタを用いて濾過しても助剤は 1000 個/ccが残つた。また、濾過寿命は 0.05 と非常に短くなり、フィルムの評価は① 10 個/ 5cm^2 、② 25 個/ 5cm^2 、③ 28 個/ 5cm^2 と品質の低下が見られた。このため、初期圧は 1MPa 以下、濾過流速は 50cm/hr 以下にすることが好ましい。

(比較例10)

濾過処理時の濾過温度を 20°C (沸点 58°C)とし、溶存気体飽和度を 89% とした。そして、初期圧 0.5MPa とし、その他を実施例1と同じ条件で濾過を行つた。その結果、濾過後のドープ中の助剤量が 10 個/cc、濾材平均孔径 0.01mm のフィルタで濾過後の助剤量が 0 個/ccと良好であったが、濾過寿命が 0.7 と低下した。このため、濾過温度は、セルロースアシレート溶液の沸点よりも 20 度低い値(38°C)以上に加熱するとよい。

(比較例11)

濾過処理時の濾過温度を 57°C (沸点 58°C)とし、溶存気体飽和度を 89% とした。そして、初期圧 0.5MPa 、その他を実施例1と同じ条件で濾過を行つた。その結果、漏洩する濾過助剤量が増加し、濾過後のドープ中の助剤量が 100000 個/cc、濾材平均孔径 0.01mm のフィルタで濾過後の助剤量が 10

00個/cc になった。このことから濾過温度が高く、セルロースアシレート溶液の沸騰が一部で生じると、ケーキが破壊され、濾過助剤が漏洩することが分かる。したがって、濾過処理は確実に沸騰しない圧力条件下とすることが好ましい。なお、濾過寿命は1.01、フィルムの評価は①0個/5cm²、②11個/5cm²、③11個/5cm²となり、若干低下したものの、良好な結果が得られた。

(比較例12)

濾過後のフィルタとして濾材平均孔径80μmのものを使用した。そして、濾過後のドープ中の助剤量が10個/ccであるドープをフィルタで濾過した。その結果、ドープ中の助剤量は、5個/ccとなり、助剤が漏洩するようになった。このため、濾過後のフィルタは、濾材平均孔径がもっと小さい50μm以下のものが好ましい。

(比較例13)

濾過後のフィルタとして濾材平均孔径1μmのものを使用した。この結果、漏洩した濾過助剤をフィルタで完全に捕集することができたがすぐに圧力上昇し、濾過ドープが得られなくなった。

(比較例14)

洗浄処理時、ケーキをスラリーとして70kg/m³で排出した。この結果、濾過助剤は凝集し、配管内で沈降し、助剤回収率が98%に低下した。

(比較例15)

実施例1で使用した濾過助剤を300°Cで焼成し、再度同様の濾過実験を行った。この結果、濾過寿命は0.8に減少した。また、フィルムの評価は①3個/5cm²、②15個/5cm²、③12個/5cm²になり、品質が若干低下した。このため、濾過助剤の再生率を考えると、もっと高い温度で焼成することが好ましく、400°C以上で焼成することが好ましい。

【0074】

次に、ドープ処方Aに、同組成の17%ドープを副流として用いて共流延を行い、厚み80μmのトリアセチルセルロースフィルムを作製した。そして、ハーデコート層用塗布液をバーコーターにて塗布し、120°Cで乾燥の後、160W/cmの空冷メタルハライドランプ（アイグラフィックス（株）製）を用いて照

度 400 mW/cm^2 、照射量 300 J/cm^2 の紫外線を照射して塗布層を硬化させ、厚み $2.5\text{ }\mu\text{m}$ のハードコート層を形成した。その上に防眩層用塗布液をバーコーターにて塗布し、ハードコート層と同条件にて乾燥、紫外線硬化して、厚み約 $1.5\text{ }\mu\text{m}$ の防眩層を形成した。その上に、低屈折率層用塗布液をバーコーターにて塗布し、 80°C で乾燥の後、さらに 120°C で10分間熱架橋し、厚み $0.096\text{ }\mu\text{m}$ の低屈折率層を形成した。なお、ハードコート層用塗布液、防眩層用塗布液、低屈折率層用塗布液については、実施例の最後で説明する。

【0075】

得られたフィルムについて以下の項目の評価を行った。

(1) 鏡面反射率及び色味

【0076】

分光光度計V-550（日本分光（株）製）にアダプターARV-474を装着して、 $380\sim780\text{ nm}$ の波長領域において、入射角 5° における出射角 -5° の鏡面反射率を測定し、 $450\sim650\text{ nm}$ の平均反射率を算出し、反射防止性を評価した。

【0077】

さらに、測定された反射スペクトルから、CIE標準光源D65の 5° 入射光に対する正反射光の色味を表すCIE1976 L*a*b*色空間のL*値、a*値、b*値を算出し、反射光の色味を評価した。

(2) 積分反射率

分光光度計V-550（日本分光（株）製）にアダプターILV-471を装着して、 $380\sim780\text{ nm}$ の波長領域において、入射角 5° における積分反射率を測定し、 $450\sim650\text{ nm}$ の平均反射率を算出した。

(3) ヘイズ

得られたフィルムのヘイズをヘイズメーターMODEL 1001DP（日本電色工業（株）製）を用いて測定した。

(4) 鉛筆硬度評価

耐傷性の指標としてJIS K 5400に記載の鉛筆硬度評価を行った。反射防止膜を温度 25°C 、湿度 $60\%\text{RH}$ で2時間調湿した後、JIS S 60

0.6に規定する3Hの試験用鉛筆を用いて、1kgの荷重にて、

$n = 5$ の評価において傷が全く認められない : ○

$n = 5$ の評価において傷が1または2つ : △

$n = 5$ の評価において傷が3つ以上 : ×

(5) 接触角測定

表面の耐汚染性の指標として、光学材料を温度25°C、湿度60%RHで2時間調湿した後、水に対する接触角を測定し、指紋付着性の指標とした。

(6) 動摩擦係数測定

表面滑り性の指標として動摩擦係数にて評価した。動摩擦係数は試料を25°C、相対湿度60%で2時間調湿した後、HEIDON-14動摩擦測定機により5mmφステンレス鋼球、荷重100g、速度60cm/minにて測定した値を用いた。

(7) 防眩性評価

作成した防眩性フィルムにルーバーなしのむき出し蛍光灯(8000cd/m²)を映し、その反射像のボケの程度を以下の基準で評価した。

【0078】

蛍光灯の輪郭が全く分からぬ : ◎

蛍光灯の輪郭が僅かに変わる : ○

蛍光灯はぼけているが、輪郭は識別できる : △

蛍光灯がほとんどぼけない : ×

以上の項目により評価した結果を表1に示す。同表に示すように、得られたフィルムは、防眩性、反射防止性に優れ、且つ色味が弱く、また、鉛筆硬度、指紋付着性、動摩擦係数のような膜物性を反映する評価の結果も良好であった。

【0079】

【表1】

平均反射率 (%)		ヘイス (%)	鉛筆硬 度(3H)	接触角 (°)	色味 L*/a*/b*	動摩擦 係数(-)	防 眩 性	塗膜の 面状
鏡面	積分							
1.1	2.0	8	○	103	10/1.9/1.3	0.08	◎	◎

次に、得られたフィルムを用いて防眩性反射防止偏光板を作製した。この偏光

板を用いて反射防止層を最表層に配置した液晶表示装置を作製したところ、外光の映り込みがないために優れたコントラストが得られ、防眩性により反射像が目立たず、優れた視認性を有し、指紋付も良好であった。

(防眩層塗布液の調製)

ジペンタエリスリトールペンタアクリレートとジペンタエリスリトールヘキサアクリレートの混合物（D P H A、日本火薬（株）製）125g、ビス（4-メタクリロイルチオフェニル）スルフィド（M P S M A、住友精化（株）製）125gを439gのメチルエチルケトン／シクロヘキサン=50/50重量%の混合溶媒に溶解した。得られた溶液に光重合開始剤（イルガキュア907、チバガイギー社製）5.0gおよび光増感剤（カヤキュア-D E T X、日本火薬（株）製3.0gを49gのメチルエチルケトンに溶解した溶液を加えた。この溶液を塗布、紫外線硬化して得られた塗膜の屈折率は1.60であった。

【0080】

さらにこの溶液に平均粒径2μmの架橋ポリスチレン粒子（商品名：S X - 200H、綜研化学（株）製）10gを添加して、高速ディスパにて5000r p mで1時間攪拌、分散した後、孔径30μmのポリプロピレン製フィルターで濾過して防眩層の塗布液を調製した。

(ハードコート層用塗布液の調製)

紫外線硬化性ハードコート組成物（デソライトK Z - 7689、72重量%、J S R（株）製）250gを62gのメチルエチルケトン、および88gのシクロヘキサンに溶解した溶液を加えた。この溶液を塗布、紫外線硬化して得られた塗膜の屈折率は1.53であった。

【0081】

さらにこの溶液を孔径30μmのポリプロピレン製フィルターで濾過してハードコート層の塗布液を調製した。

(低屈折率層塗布液の調製)

屈折率1.42の熱架橋性含フッ素ポリマー（T N - 049、J S R（株）製）20093gにM E K - S T（平均粒径10～20nm、固形分濃度30重量%のS i O₂ゾルのM E K分散物、日産化学（株）製）8g、およびルエチルケ

トン100gを添加、攪拌の後、孔径1μmのポリプロピレン製フィルターで濾過して、低屈折率層用塗布液を調製した。

【0082】

【発明の効果】

以上説明したように本発明に係る溶液製膜方法によれば、濾過助剤を用いてセルロースアシレート溶液の濾過処理を行うので、濾材の目詰まりを抑制でき、濾過寿命を延長させることができるとともに、濾過精度を向上させることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明に係る濾過機の洗浄方法が適用されるドープ製造ラインの構成図

【図2】

フィルム製膜装置の構成図

【図3】

本発明に係る濾過機の洗浄装置の構成図

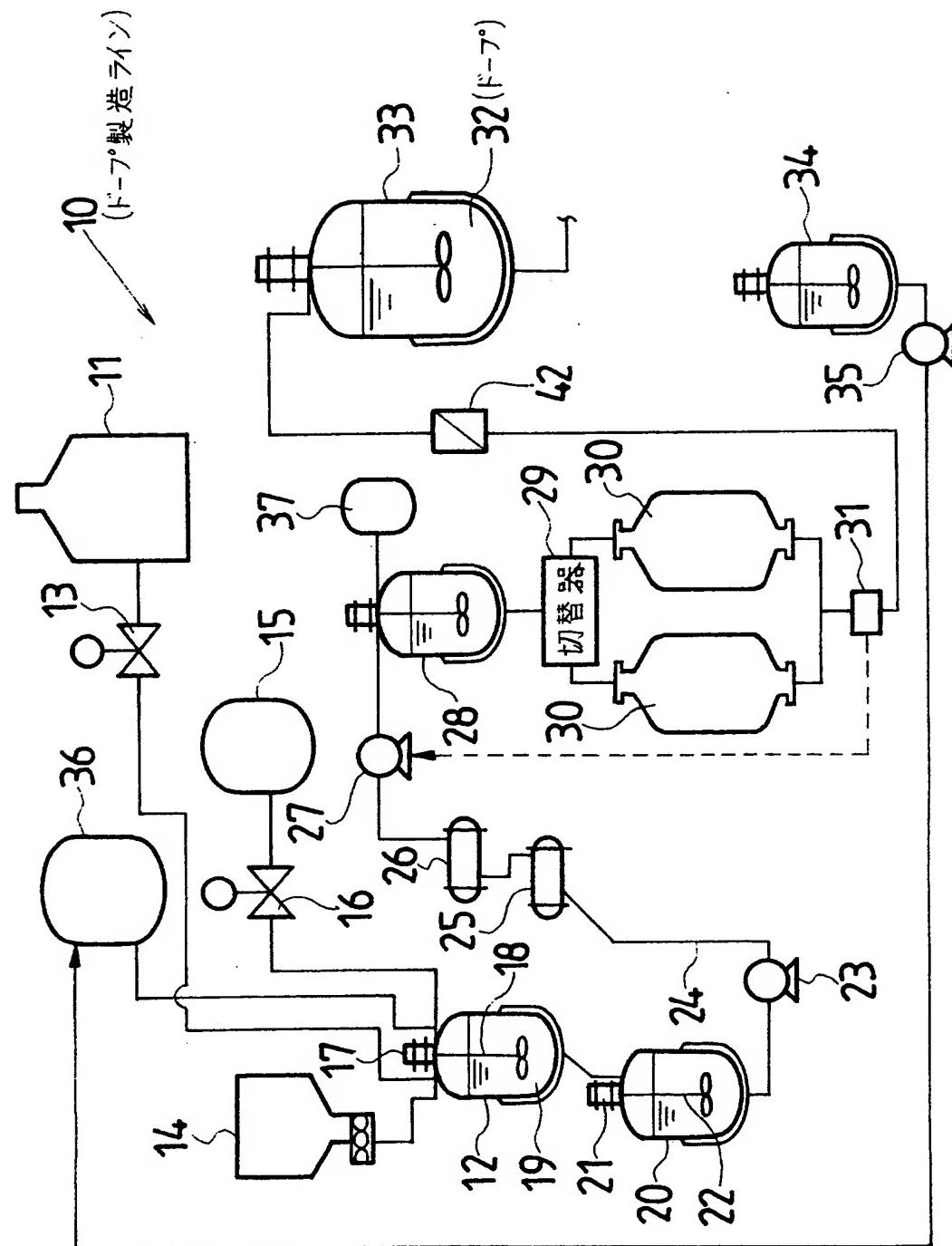
【符号の説明】

10…ドープ製造ライン、11…溶媒タンク、12…溶解タンク、14…計量器、15…可塑剤タンク、20…貯蔵タンク、27…ポンプ、28…ボディフィード用タンク、29…切替器、30…濾過機、31…流量計、32…ドープ、33…ドープ用タンク、34…洗浄溶剤回収タンク、36…リサイクル溶液タンク、37…濾過助剤タンク、38…洗浄溶剤タンク、39…ポンプ、40…排出タンク、41…攪拌翼、42…フィルタ部材、43…排出ライン、44…分離装置、46…回収ライン、47…加熱器、48…焼成装置、49…プレコート用タンク、50…フィルム製膜装置、51…バンドゾーン、52…乾燥ゾーン、54…フィルタ、59…流延バンド、60…流延ダイ、61…剥ぎ取りローラ、62…フィルム、63…テンタ

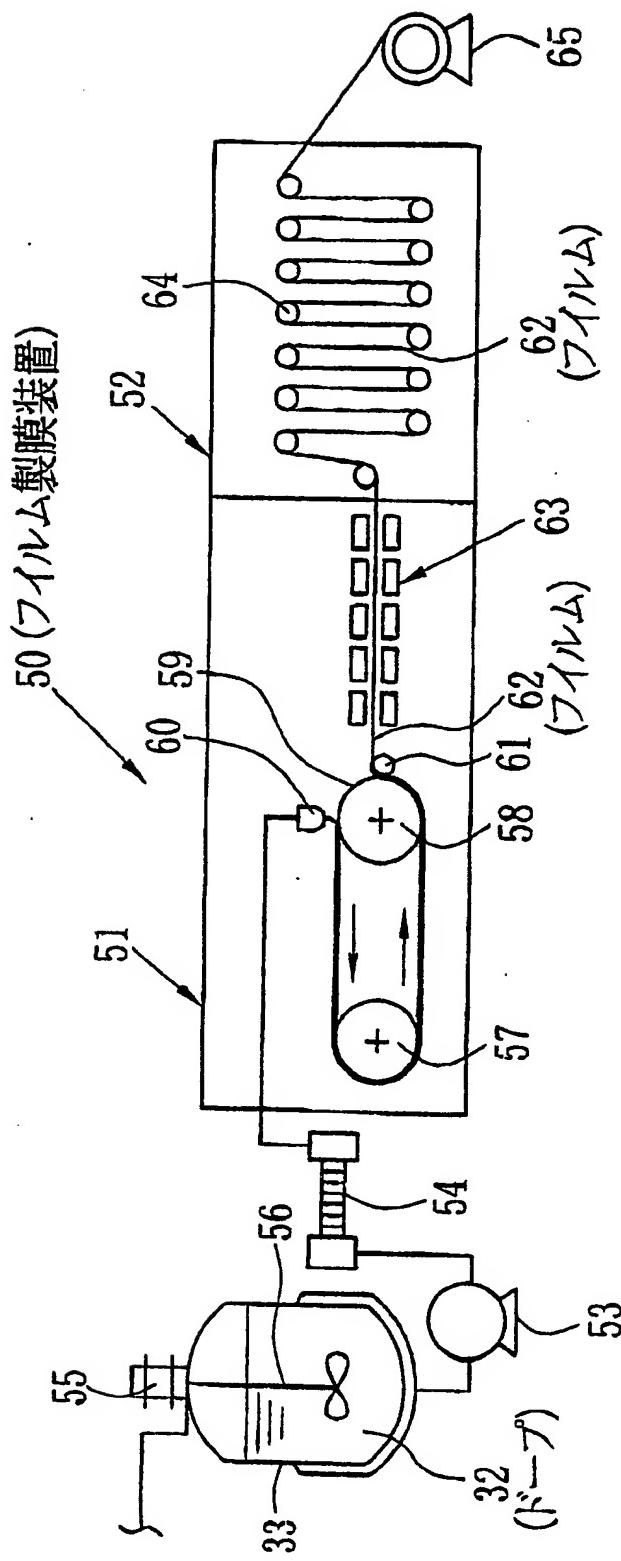
【書類名】

図面

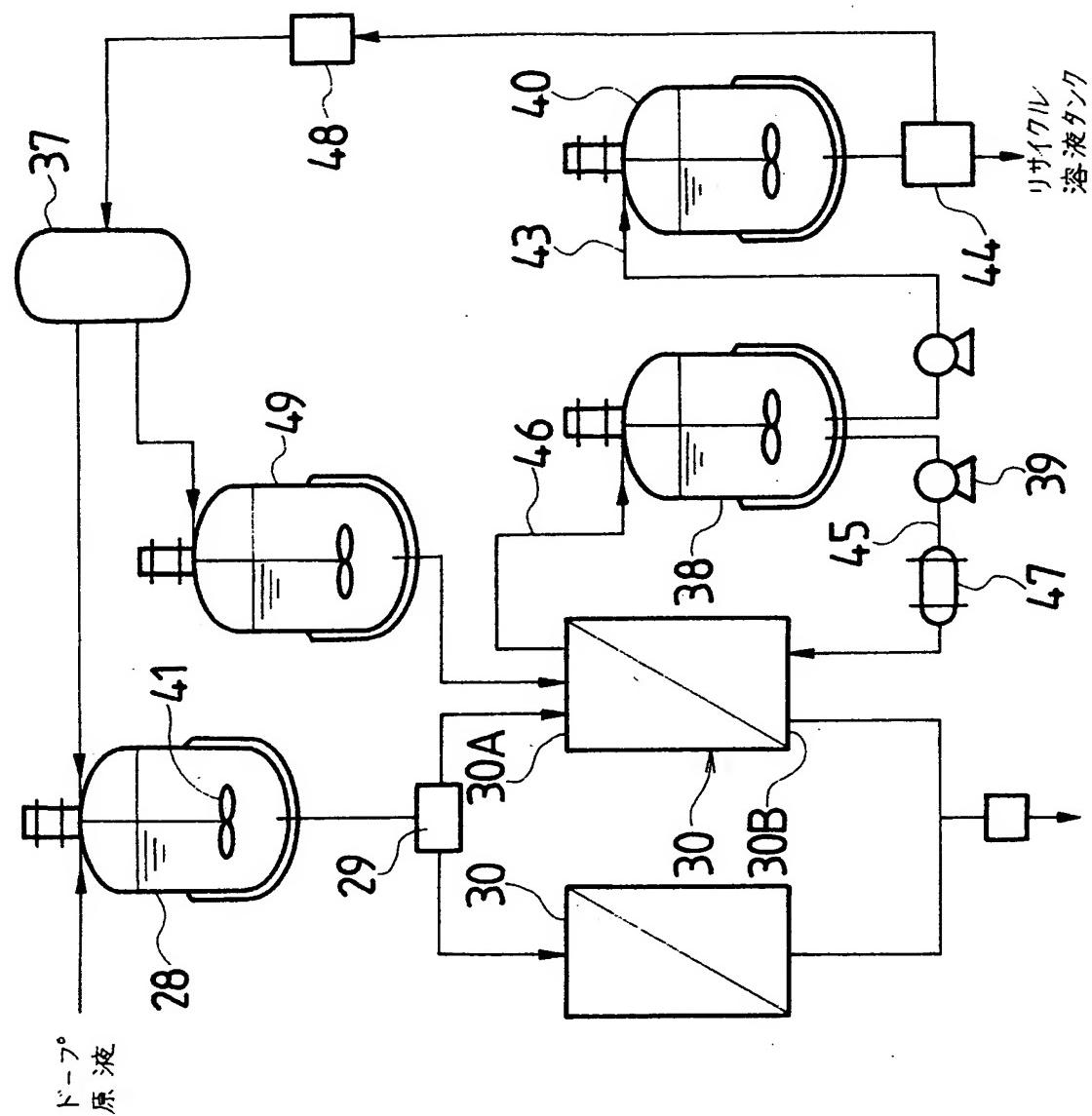
【図1】



【図2】



【図3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 濾材の孔径を小さくすることなく、セルロースアシレート溶液の絶対濾過精度を向上させることができ、また、濾過処理量を向上させることのできる溶液製膜方法を提供する。

【解決手段】 濾過される前のドープ原液は、まずボディフィード用タンク28に導入され、濾過助剤タンク37から濾過助剤が添加されて分散される。濾過助剤としては、 SiO_2 が50%以上の助剤とセルロース系助剤とが混合して使用される。濾過助剤が分散したドープ原液は濾過機30に導入され、濾材の表面にケークを形成しながら濾過処理される。濾過処理後は、洗浄溶剤タンク38から洗浄溶剤が循環供給されて、ケークがスラリーとして排出される。スラリーは分離装置44で濾過助剤が分離され、この濾過助剤が焼成装置48で焼成される。そして、再生された濾過助剤が濾過助剤タンク37に送られる。洗浄処理後は、プレコート用タンク49から、濾過助剤を分散したプレコート用液を濾過機30に供給し、濾材の表面にプレコート層を形成する。

【選択図】 図3

出願人履歴情報

識別番号 [000005201]

1. 変更年月日 1990年 8月14日

[変更理由] 新規登録

住 所 神奈川県南足柄市中沼210番地
氏 名 富士写真フィルム株式会社